

FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

Patent number: JP10182956
Publication date: 1998-07-07
Inventor: OTOMO TAKASHI; SAITO AKIHIRO; KUBO HIROSHI
Applicant: GE PLASTICS JAPAN LTD
Classification:
- international: C08L67/03; C08L53/00; C08J5/00; C08K5/521; C08K7/02; C08L71/12;
C08L67/03; C08L71/12
- european:
Application number: JP19960356438 19961226
Priority number(s): JP19960356438 19961226

Abstract of JP10182956

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition useful for e.g. automotive parts by incorporating a polyester-based resin with each specific flame retardant and polyphenylene ether-based resin so as to exhibit burning time shortening effect as well as dripping-restraining effect and exhibit excellent flame retardancy. **SOLUTION:** This resin composition comprises (A) a polyester-based resin (e.g. composed of 95-5 pts.wt. of a polyethylene terephthalate and 5-95 pts.wt. of a polybutylene terephthalate), (B) a polyphenylene ether-based resin 0.15-0.45dl/g in the intrinsic viscosity determined at 30 deg.C by using chloroform as solvent, (C) a phosphoric ester-based compound such as triphenyl phosphate or any of polyphosphates, and (D) an inorganic filler. In this case, the respective amounts of the components to be used are as follows: A and B: 99-40 pts.wt. and 1-60 pts.wt., respectively, and C and D: 3-70 pts.wt. and 5-300 pts.wt., based on 100 pts.wt. of A+B, respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182956

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 67/03

C 0 8 L 67/03

C 0 8 J 5/00

C F D

C 0 8 J 5/00

C F D

C 0 8 K 5/521

C 0 8 K 5/521

7/02

7/02

C 0 8 L 71/12

C 0 8 L 71/12

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-356438

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 12 月 26 日

(71) 出願人 390000103

日本ジーイープラスチック株式会社

東京都中央区日本橋浜町 2 丁目 35 番 4 号

(72) 発明者 大友 尚

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 2-2 日本ジーイー

プラスチック株式会社内

(72) 発明者 斎藤 明宏

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 2-2 日本ジーイー

プラスチック株式会社内

(72) 発明者 久保 浩

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 2-2 日本ジーイー

プラスチック株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を示すポリエステル系樹脂組成物およびその成型品を提供する。

【解決手段】 (A) ポリエステル系樹脂 99~40 重量部、(B) 固有粘度 (クロロホルム中、30℃で測定) が 0.15~0.45 dl/g のポリフェニレンエーテル系樹脂 1~60 重量部および、(A)+(B)=100 重量部に対して (C) リン酸エステル系化合物 3~70 重量部および (D) 無機充填材 5~30 0 重量部を含む樹脂組成物。その成型品。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエステル系樹脂99～40重量部および(B) クロロホルムを溶剤として30℃で測定した固有粘度が0.15～0.45 dl/gの範囲にあるポリフェニレンエーテル系樹脂1～60重量部、ならびに

(A) および(B) の合計100重量部に対して、

(C) リン酸エステル系化合物3～70重量部および

(D) 無機充填材5～300重量部を含む樹脂組成物。

【請求項2】 成分(A) ポリエステル系樹脂が、(A-1) ポリブチレンテレフタレート系樹脂95～5重量部および(A-2) ポリエチレンテレフタレート系樹脂5～95重量部の組み合わせである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 成分(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の固有粘度が、0.20～0.40 dl/gである請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 成分(A) および(B) の相溶化剤を、

(A) および(B) の合計100重量部に対して0.01～30重量部含む請求項1～3のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項5】 相溶化剤が、a-b型のブロックコポリマーであり、ここでaは、成分(A) および/または成分(A) と相溶性のよいポリマーまたはオリゴマーであり、bは、成分(B) および/または成分(B) と相溶性のよいポリマーまたはオリゴマーであるところの請求項1～4のいずれか1項記載の樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載の樹脂組成物を成形してなる成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を示すポリエステル系樹脂組成物に関する。本発明はまた、それを成形してなる成型品に関し、さらに詳しくは、モーターのカバーなどのケース部材、トランス部材、コネクタ、スイッチ、リレー、プリント基板、コイルボビンなどの電気、電子機器部品、自動車部品、機械部品などの用途に好適に使用できる前記成型品に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステル樹脂を難燃化する方法として、従来ハロゲン系難燃剤が使われてきたが、近年、環境問題や燃焼時のガスの問題などの点から、非ハロゲン系難燃剤による難燃化の方法が市場より要求されてきている。

【0003】 そのような難燃化方法としては、例えばリン酸エステルを用いる方法が提案されている(特公昭62-25706号公報)。しかしながら、これらの方法では、燃焼時間は短縮されても、燃焼時に滴下(ドリップ)が生じやすく難燃性がまだ不十分であった。

【0004】 このように、市場の要求を十分に満足する非ハロゲン系難燃剤は未だ見いだされていない。

2

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を示すポリエステル系樹脂組成物およびその成型品を提供することを目的とする。本発明においては特に、非ハロゲン系難燃剤によるドリップの抑制効果に優れ、しかも表面外観の良好な機械的強度の高い、無機充填材強化難燃性ポリエステル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは先に、ポリエステル系樹脂に難燃剤としてリン酸エステル系化合物を用いたときに、ポリフェニレンエーテル系樹脂をさらに組合せて用いると、ドリップ抑止効果が発揮されることを見出した(1996年11月20日出願、整理番号GEJ308)。本発明者らはさらに、ポリフェニレンエーテル系樹脂の中でも特定範囲の固有粘度を有するものを用いると驚くべきことに、ドリップ抑止効果だけでなく、燃焼時間が短縮されるなど難燃特性が著しく改善されることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 すなわち本発明は、(A) ポリエステル系樹脂99～40重量部および(B) クロロホルムを溶剤として30℃で測定した固有粘度が0.15～0.45 dl/gの範囲にあるポリフェニレンエーテル系樹脂1～60重量部、ならびに(A) および(B) の合計100重量部に対して、(C) リン酸エステル系化合物3～70重量部および(D) 無機充填材5～300重量部を含む樹脂組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明において使用する成分

(A) ポリエステル系樹脂はそれ自体公知であり、例えばジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とジカルボン酸(あるいはそのエステル形成性誘導体)とのポリエステルが使用できる。また、ジオール成分、ジカルボン酸成分共に、下記に記載する化合物をおのおの単独で使用しても、あるいは2種以上組み合わせで使用しても良い。さらにラク톤の如く1分子中に水酸基とカルボン酸基を有するものを組み合わせても良い。

【0009】 ジオール成分としては、例えばエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の炭素数2～15の脂肪族ジオール等を挙げることができる。好適な脂肪族ジオールはエチレングリコール、1,4-ブタンジオールである。

【0010】 また、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオールを使用することができる。こ

3

これらの脂環式ジオールはシスまたはトランス立体配置のいずれか、または両者の混合物として使用できる。好適な脂環式ジオールは1,4-シクロヘキサジメタノールである。

【0011】さらに、レゾルシン、ハイドロキノン、ナフタレンジオールなどの芳香族二価フェノール類、分子量400～6000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールやポリテトラメチレングリコールなどのポリグリコール類、ビスフェノールAなど特開平3-203956号に記載されているビスフェノール類などを使用することもできる。また、上記ジオール成分は、ジ酢酸エステルやジプロピオン酸エステルなどのジエステルであってもよい。

【0012】ジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、オルトフタル酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸や1,2-ジ(4-カルボキシフェニル)エタンなどの芳香族ジカルボン酸類；アジピン酸、こはく酸、蔞酸、マロン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸やシクロヘキサジカルボン酸などの脂肪族および脂環式ジカルボン酸類などを挙げることができる。また、上記酸成分はエステル誘導体であってもよく、たとえば、メチルやエチルなどのアルキルエステルやフェニルやクレジルルなどのアリールエステルなどを挙げることができる。

【0013】好適なジカルボン酸はテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸である。

【0014】ラクトンとしては、例えばカプロラクトン等が挙げられる。

【0015】このようなポリエステル系樹脂は、公知の方法により製造できる。その際に用いる触媒は、通常の触媒、たとえばアンチモン化合物、チタン化合物、スズ

4

化合物やゲルマニウム化合物等、いずれの触媒を用いても良いが、好ましくは添加する触媒量を低減できる、アンチモン化合物、チタン化合物やスズ化合物等、揮発性を有さない触媒が良い。

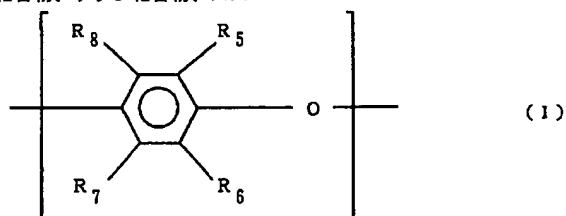
【0016】好ましいポリエステル系樹脂は、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールとのポリエステルである。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキシレンメチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキシレンメチレンテレフタレート-コ-イソフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート-コ-イソフタレート)やポリ(エチレン-コ-1,4-シクロヘキシレンメチレンテレフタレート)等を挙げることができる。成分(A)として、1種単独のポリエステル系樹脂を使用しても、2種以上の組み合わせを使用しても良い。

【0017】本発明の効果を十分に発揮するには、成分(A)として、ポリエチレンテレフタレート(PET)とポリブチレンテレフタレート(PBT)を組み合わせで用いるのが特に好ましい。PETはPBTに比べ難燃特性に優れ、PBTはPETに比べ成形性に優れるという特徴を持ち、両者を組み合わせることにより、より一層難燃性と成形性のバランスのとれたマトリックスを形成することができる。その場合、PET 95～5重量部に対してPBT 5～95重量部の割合が好ましく、PET 80～10重量部に対してPBT 20～90重量部の割合がより好ましい。PETが上記範囲より多くなると成形性が低下する傾向となり、PBTが上記範囲より多くなると難燃性が低下する傾向となる。

【0018】本発明で使用する成分(B)ポリフェニルエーテル(以下、PPEと省略する)系樹脂はそれ自体公知であり、下記式(1)：

【0019】

【化1】



(式中、R5、R6、R7 およびR8 はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基および置換炭化水素基(例えばハロゲン化炭化水素基)から選ばれる)で示される単位からなるホモ重合体および/または共重合体である。

【0020】ポリマーの具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6

-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブromoメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレ

ン) エーテル、ポリ(2,6-ジトリル-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ(2,5-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテルなどが挙げられる。特に好ましいPPE系樹脂は、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテルである。またポリフェニレンエーテル共重合体としては、上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノールたとえば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げることができる。またこれらのポリフェニレンエーテルに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記ポリフェニレンエーテルにスチレン系化合物として、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体が挙げられる。

【0021】かかるPPEの製造方法は公知であり、特に限定されない。例えば、米国特許第3,306,874号、米国特許第3,306,875号、米国特許第3,257,357号、米国特許第3,257,358号、及び特公昭52-17880号、特開昭50-51197号に記載された方法で容易に製造できる。

【0022】本発明で用いられるPPE系樹脂は、クロロホルムを溶剤として30°Cで測定した固有粘度が、0.15~0.45 dl/gの範囲にあるものである。固有粘度は好ましくは0.20 dl/g以上、より好ましくは0.25 dl/g以上であり、好ましくは0.40 dl/g以下、より好ましくは0.35 dl/g以下である。驚くべきことに、固有粘度が0.45 dl/gを超えるPPE系樹脂では、燃焼時間が長くなる傾向にあり、難燃特性の改善効果が十分に発揮されない。さらに、靱性も低下する傾向が出てくる。一方、固有粘度が0.15 dl/g未満のPPE系樹脂を用いると、得られる組成物の難燃特性は良好であるが、その成形性は逆にもろくなり、機械的強度が低くなる傾向がある。

【0023】成分(B)は、成分(D)リン酸エステル系化合物(難燃剤)と相溶性が良いため、成分(A)への難燃剤の分散剤的作用を果たし、かつドリップ抑制効果も併せ持つ。しかも驚くべき事に、上記した特定の範囲にある固有粘度のPPEを用いると、燃焼時間のさらなる短縮効果が発現し、結果として難燃特性が著しく改善される。

【0024】上記成分(B)は、成分(A)ポリエステル系樹脂99~40重量部に対して、1~60重量部用いられる。好ましくは、成分(A)97~50重量部に対して、3~50重量部、さらに好ましくは、成分

(A)95~60重量部に対して、5~40重量部用いられる。成分(B)の量が上記の範囲より少ないと本発明の効果が十分発揮されず、特にドリップ抑制効果が十分発揮されない。また上記範囲より多いと耐薬品性が損

なわれる。

【0025】本発明の樹脂組成物は、成分(A)と成分(B)との相溶化剤を含むことができる。相溶化剤は、成分(A)のマトリックス中に成分(B)を微分散させ、よって(C)リン酸エステル化合物(難燃剤)の拡散効率を高めると共に、成型時の表層剥離(デラミネーション)の防止や機械的強度の向上のためにも必要である。相溶化剤の好適な一例は、基本骨格がa-b型のブロックコポリマーである。ここでaは、成分(A)および/または成分(A)と相溶性のよいポリマーまたはオリゴマーであり、bは、成分(B)および/または成分(B)と相溶性のよいポリマーまたはオリゴマーである。このようなコポリマーの例として、特開昭63-15841号公報、特開昭63-20357号公報、特開昭63-128061号公報、特開平02-170852号公報、特開平02-76859号公報、特開平05-247327号公報などに記載のものが挙げられる。

【0026】ブロックaとなり得る成分(A)と相溶性のよいポリマーとは、例えばポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等が挙げられ、ブロックbとなり得る成分(B)と相溶性のよいポリマーとは、例えばスチレン系樹脂(スチレンもしくはその誘導体の単独重合体や共重合体、スチレンもしくはその誘導体とジエン、オレフィン等との共重合体を含む)、ポリフェニレンエーテル系樹脂等が挙げられる。

【0027】あるいは、相溶化剤として、成分(A)または(B)と反応して最終的に上記のa-b型のブロックコポリマーを作ることのできる中間体を使用することができる。この中間体とは、例えば次のようなものである。すなわち(i)成分(A)と反応性の官能基(例えば、エポキシ基、オキサゾリニル基、水酸基、アミノ基、カルボン酸(無水物)基、オルトエステル基、イミド基など)を分子構造中に含む成分(B)および/またはそのような官能基を分子構造中に含む成分(B)と相溶性のよいポリマーまたはオリゴマー、(ii)成分(B)と反応性の官能基(たとえば、二重結合、三重結合、酸クロライド基など)を分子構造中に含む成分(A)および/またはそのような官能基を分子構造中に含む成分(A)と相溶性のよいポリマーまたはオリゴマー、(iii)成分(A)と反応性の官能基および成分(B)と反応性の官能基を同一分子内に有する化合物などを挙げることができる。このような具体例として、特開平02-187453号公報、特開平04-283261号公報、特開平06-16807号公報などに記載のものが挙げられる。

【0028】上記(i)、(ii)の群において、成分(A)と相溶性のよいポリマーまたはオリゴマーまたは、成分(B)と相溶性のよいポリマーまたはオリゴマーの例は、上記と同様である。上記(iii)の群の例としては、例えばビニルオキサゾリン、グリシジルメタクリレート

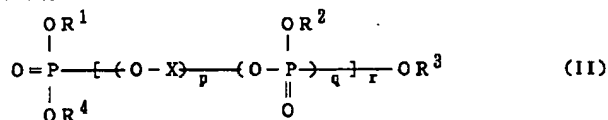
7

等が挙げられる。

【0029】上記した(i)～(iii)群の物質を、例えば本発明の組成物の他の成分と共に熔融混練すると、上記のa-b型のブロックコポリマーを作ることができる。

【0030】また、ポリカーボネート樹脂のようなもの、すなわち成分(A)と(B)の界面に存在されるポリマーも相溶化剤として挙げられる(特開昭63-500387号公報、特開平02-3443号公報など)。

【0031】相溶化剤は、成分(A)および(B)の合



(ここでR¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表わすが、R¹=R²=R³=R⁴=Hの場合を除く。Xは2価以上の有機基を表わし、pは0または1であり、qは1以上、例えば30以下の整数、rは0以上の整数を表わす。)で示されるリン酸エステル系化合物が挙げられる。しかし、これら

【0034】上記式(II)において、有機基とは、例えば、置換されていてもいなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられる。また、置換されている場合、置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン化アリール基等が挙げられ、またこれ等の置換基を組み合わせた基(例えばアリールアルコキシアルキル基等)またはこれ等の置換基を酸素原子、イオウ原子、窒素原子等により結合して組み合わせた基(例えば、アリールスルホニルアリール基等)を置換基として用いてもよい。また、2価以上の有機基とは上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。例えば、アルキレン基、及び好ましくは(置換)フェニレン基、多核フェノール類、例えばビスフェノール類から誘導されるものが挙げられ、2以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。特に好ましいものとして、ビスフェノールA、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニロールメタン、ジフェニロールジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニル、p、p'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

【0035】具体的なリン酸エステル系化合物の例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリス(ク

8

計100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上、かつ好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下用いられる。

【0032】次に、本発明で使用する成分(C)リン酸エステル系化合物としては、次式(II)：

【0033】

【化2】

ロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジプロモプロピル)-2,3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、およびビス(クロロプロピル)モノオクチルホスフェート、OR¹、OR²、OR³およびOR⁴が、アルコキシ例えばメトキシ、エトキシおよびプロポキシ、または好ましくは(置換)フェノキシ例えばフェノキシ、メチル(置換)フェノキシであるところのビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート等のポリホスフェートが挙げられ、好ましくはトリフェニルホスフェート及び各種ポリホスフェートである。成分(C)が液状の場合には、リキッドインジェクションなどの方法で押出し機の途中

で成分(C)を添加できる。

【0036】上記成分(C)は、成分(A)および(B)の合計100重量部に対して3重量部以上、好ましくは5重量部以上、かつ70重量部以下、好ましくは60重量部以下用いられる。成分(C)の量が上記下限値より少ないと本発明の効果が十分発揮されず、上記上限値より多いと耐熱性が損なわれる。

【0037】(D)無機充填材は、補強材として用いられるが、特に限定されるものではなく、ガラス繊維や炭素繊維、ミルドガラス、ガラスビーズ、ガラスフレーク、タルク、クレー、シリカ、マイカ、ウオラストナイト、硫酸バリウム等が好適に使用できる。補強効果をより一層高めるために、アミノシランやエポキシシラン系などの表面処理剤でコーティングされたこれら無機充填材を用いてもよい。

【0038】(D)無機充填材は、(A)および(B)の合計100重量部に対して、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、かつ300重量部以下、好ましくは250重量部以下含まれる。無機充填材の量が少なすぎると、樹脂組成物の機械的強度が低下し、また多すぎると生産性および成形性が悪くなる。

9

【0039】さらに本発明の樹脂組成物は、熔融熱安定性及び変色を改良するために、安定剤を添加することができる。そのような安定剤としては、例えばホスファイト、酸性リン酸塩、ポリリン酸の塩、周期律表第ⅠB族または第ⅡB族金属のリン酸塩およびリンのオキソ酸等が挙げられる。

【0040】ホスファイトとしては、例えばトリフェニルホスファイト、ジフェニルノニルホスファイト、トリス-(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)フルオロホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、フェニルジ(トリデシル)ホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリス(イソデシル)ホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、ジブチルヒドロゲンホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスフォナイト、4,4'-イソプロピリレンジフェノールアルキル(C₁₂~C₁₅)ホスファイト、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル)ジ-トリデシルホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリル-ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル-ビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト)-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、3,4,5,6-テトラベンゾ-1,2-オキサホスファン-2-オキシド等を使用できる。これらのホスファイトの部分加水分解物も使用できる。ホスファイトとしては、酸化防止剤などとして各安定剤メーカーから市販されている化合物を用いることができる。市販品の例として、アデカスタブ PEP-36、PEP-24、PEP-4C、PEP-8(旭電化工業(株)製)、Irgafos168(商標:チバ・ガイギー社製)、Sandstab P-EPQ(商標:Sandoz社製)、Chelex L(商標:堺化学工業(株)製)、3P2S(商標:イハラケミカル工業(株)製)、Mark 329K(商標:旭電化工業(株)製)、Mark P(同前)、Weston 618(商標:三光化学工業(株)製)等燐系安定剤を挙げることができる。

【0041】酸性リン酸塩には、例えばリン酸二水素ナトリウム、リン酸モノ亜鉛、リン酸水素カリウム、リン酸水素カルシウム等が包含される。

【0042】ポリリン酸はすなわち縮合リン酸であり、

10

リン酸の2量体(ピロリン酸)、3量体(トリポリリン酸)等が挙げられる。そのような塩としては、例えばピロリン酸塩、例えばNa₃HP₂O₇、K₂H₂P₂O₇、Na₄P₂O₇、KNaH₂P₂O₇、Na₂H₂P₂O₇等が挙げられる。このようなピロリン酸塩の粒度は、75ミクロン未満が好ましく、より好ましくは50ミクロン未満、さらに好ましくは20ミクロン未満である。

【0043】周期律表第ⅠB族または第ⅡB族金属のリン酸塩としては、例えばリン酸亜鉛、リン酸銅が包含される。

【0044】リンのオキソ酸としては、亜リン酸、リン酸、ポリリン酸および次亜リン酸が包含される。

【0045】本発明の樹脂組成物は、上記した安定剤の他にさらに、BHT(商品名:武田薬品工業(株)製)、Iono x100(商標:シェルケミカル社製)、Age Rite Superlite(商標:Vanderbilt製)、Santonox R(商標:モンサント社製)、Antioxidant ZKF(商標:バイエル社製)、Irganox 1076(商標:チバ・ガイギー社製)、HY oechst VPOSP1(商標:ヘキスト社製)、Irganox 1010(商標:チバ・ガイギー社製)等のヒンダードフェノール系安定剤を含むことができる。また、その他エポキシ系、チオール系、金属塩系等の安定剤を用いることもできる。さらに、Cyasorb UV-5411(商標:A.C.C製)、Cyasorb UV-531(商標:A.C.C製)、Tinuvin 326(商標:チバ・ガイギー社製)、Tinuvin 320(同前)、Tinuvin 234(同前)、Tinuvin 120(同前)、Uvinul D 49(商標:GAF製)等のベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤を用いることができる。

【0046】また、本発明の樹脂組成物は、本発明の主旨を阻害しない範囲で種々の樹脂(ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体、PMMAなど)を含むことができる。

【0047】また、ゴム様物質(ABS、MBS、SB S、SEBS、アクリルゴム、シリコンゴム、アクリル-シリコンゴム(S2001、三菱レーヨン(株)製)などを添加しても良い。

【0048】また難燃剤として、ハロゲン系、例えば、ブロム化ポリカーボネート及びブロム化ポリカーボネートオリゴマー、ブロム化エポキシ等をさらに添加することも可能である。

【0049】またドリップ防止剤として、ポリテトラフルオロエチレン(テフロン)などを使用することができる。

【0050】その他に、難燃性をさらに向上させる目的でシリコン系化合物を用いることもできる。

【0051】本発明の樹脂組成物には、その他顔料、染料などの着色剤、シリコンオイルや低分子量ポリオレフィンおよびペンタエリスリトールテトラステアレートや

11

グリセリンモノステアレートなどのアルキルエステル系の離型剤、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートのオリゴマー等の可塑剤、スルホン酸とアルカリ金属やアルキルホスホニウムなどとの塩化合物やポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリアルキレングリコール等の帯電防止剤、架橋ポリエステル、架橋ポリアミド、架橋ポリメチルメタクリレート等を粒化した有機粒状化合物などおよび赤外線吸収剤、抗菌剤、結晶核剤等を添加しても良い。

【0052】本発明の樹脂組成物を製造するための方法に特に制限はなく、通常の方法が、使用できる。一般には、熔融混合法が望ましい。装置としては特に押し出し機、パンパリーミキサー、ローラー、ニーダー等を例としてあげることができ、これらを回分的または連続的に運転する。成分の混合順は特に限定されないが、ガラス繊維や炭素繊維などの長繊維を充填材に使用する場合には、補強効果が十分に発現できるように、これら繊維の折れがなるべく少なくなるように混練方法や混合順を工夫した方が好ましい。たとえば押出機を用いて熔融混練する場合、少なくとも2つ以上の原材料供給口を有する押し出し機を使用し、樹脂成分のみまたは樹脂成分および非長繊維状無機充填材を第一供給口（上流側）から投入し、第二供給口以降（下流側）で該長繊維を供給するようにしたほうがよい。

【0053】本発明の成型品は、上記した本発明の樹脂組成物を、射出成形、押出成形、ブロー成形等任意の成形法を用いて、任意の形に成形することによって得ることができる。

【0054】以下、本発明を実施例を挙げ説明するが、本発明はこれらに限定される物ではない。

【0055】

【実施例】実施例および比較例において、以下に示す化合物を使用した。

成分A:

(A-1) ポリブチレンテレフタレート（商標：パロックス 310、日本ジーイープラスチック（株）製）

(A-2) ポリエチレンテレフタレート（商標：Mitui PET J025、三井石油化学工業（株）製）

成分B:

(B-1) ポリフェニレンエーテル樹脂（商標：ノリル、日

12

本ジーイープラスチック（株）製、クロロホルムを溶剤として30℃で測定した固有粘度が0.31 dl/g）

(B-2) ポリフェニレンエーテル樹脂（商標：ノリル、日本ジーイープラスチック（株）製、クロロホルムを溶剤として30℃で測定した固有粘度が0.52 dl/g）

成分C: レゾルシノール ポリホスフェート（商標：CR733S、大八化学工業（株）製）

成分D:

(D-1) タルク（商標：CRS6002、竜森（株）製）

(D-2) ガラス繊維（商標：MA419C、旭ファイバーグラス（株）製）

相溶化剤: PBT-SEPS（スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体）コポリマー（商標：TK-S7300、（株）クラレ製）。

【0056】実施例1～3および比較例1～4

表1に示した成分を、原材料供給口が2つある2軸押し出し機（TEX-30；日本製鋼所（株）製）で混練した。第一供給口より上記成分（A）～（C）および成分（D-1）を供給し、第二供給口より成分（D-2）を供給し混練した。混練条件は、シリンダー温度260℃、スクリュウ回転数150rpmであった。

【0057】得られた混練物を120℃で2時間乾燥した後、射出成形機（TI80J；東洋機械金属（株）製）を用いて成形し、試験片を作成した。射出成形条件は、シリンダー温度260℃、金型温度60℃、冷却時間10秒であった。

【0058】得られた成形品を以下の試験に供した。結果を表1に示す。

(1) 難燃性試験: アンダーライターズ ラボラトリーズ インコーポレーション (Underwriters Laboratories Inc.) の、プレテン94" 材料分類のための燃焼試験" (UL-94試験という) によって測定した。試験片の厚みは、1.6 mmで試験した。

(2) 表面外観評価: 射出成形により得られた試験片を目視にて観察し、成形品の表面に白化しているところがあるか無いかを調べた。

(3) 曲げ靱性: ASTM D790に基づき曲げ試験を行い、破断時のエネルギー値で示した。

【0059】

【表1】

30

40

表 1

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | | |
|------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 成分 (重量部) | | | | | | | |
| (A) A-1 | 28 | 18 | 15 | 48 | - | 28 | 15 |
| A-2 | 10 | 17 | 20 | 15 | 38 | 10 | 20 |
| (B) B-1 | 20 | 20 | 16 | - | - | - | - |
| B-2 | - | - | - | - | 20 | 20 | 16 |
| 相溶化剤 | - | - | 4 | - | - | - | 4 |
| (C) CRS6002 | 12 | 15 | 15 | 12 | 12 | 12 | 15 |
| (D) D-1 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| D-2 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 難燃性試験 | | | | | | | |
| UL94 試験: | V-1 | V-0 | V-0 | V-2 | V-1 | HB | V-1 |
| 「V」の有無 | 無 | 無 | 無 | 有 | 無 | 無 | 無 |
| 平均燃焼時間 (秒) | 14 | 4 | 6 | 8 | 12 | 20 | 18 |
| 最大燃焼時間 (秒) | 23 | 6 | 8 | 15 | 22 | 54 | 28 |
| 表面外観特性 | | | | | | | |
| 表面白化の有無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 | 無 | 無 |
| 機械的強度 | | | | | | | |
| 曲げ靱性 (kgf・cm) | 14.7 | 15.2 | 16.9 | 9.5 | 15.8 | 12.8 | 14.6 |

表1に示すように、本発明の樹脂組成物（実施例1～3）では、成分（A）～（D）の組合せにより、特に成分（B）の配合により、燃焼時のドリップを抑制することができ（比較例1との比較）、さらには、固有粘度の

【0060】本発明の樹脂組成物（実施例1～3）はいずれも、表面外観に秀でたしかも機械的強度の高い、難燃性に優れた無機充填剤強化組成物であり、特に（A）

および（B）の相溶化剤を配合する（実施例3）と、難燃剤分散効果が高まり、しかも機械的強度が強化される。

【0061】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、難燃性、表面外観、機械的強度のバランスに優れるため、モーターのカバーなどのケース部材、トランス部材、コネクタ、スイッチ、リレー、プリント基板、コイルボビンなどの電気、電子機器部品、自動車部品、機械部品などの成形品の成形材料として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

//(C O 8 L 67/03

71:12

53:00)